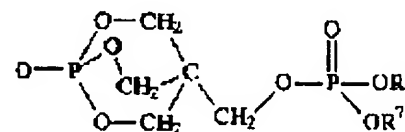


(43)Date of publication of application : 21.09.1999

C08L 69/00
C08K 5/521
C08K 5/527
C08L 25/04
// (C08L 69/00
C08L 25:04
C08L 27:12
C08L 71:12)

(72)Inventor : KATAYAMA MASAHIRO

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OR} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}$$
$$R^4-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-\begin{matrix} \nearrow OCH_2 \\ \searrow OCH_2 \end{matrix}-C-\begin{matrix} \nearrow CH_2O \\ \searrow CH_2O \end{matrix}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-O-R$$


[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256023

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|-------|---------------|
| C 0 8 L 69/00 | | C 0 8 L 69/00 |
| C 0 8 K 5/521 | | C 0 8 K 5/521 |
| | 5/527 | 5/527 |
| C 0 8 L 25/04 | | C 0 8 L 25/04 |
| // (C 0 8 L 69/00 | | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-65031

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月16日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 片山 昌広

大阪府堺市浜寺南町2丁目140-1

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート系難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

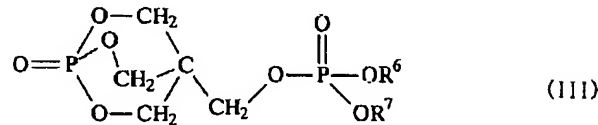
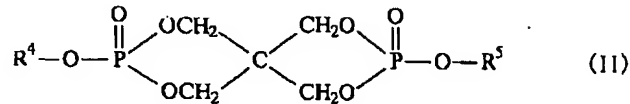
【課題】 高い耐熱性、耐衝撃性を有し、燃焼時に腐食性又は有毒性のガスの発生がなく、優れた難燃性を有するポリカーボネート系難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A)芳香族ポリカーボネート、(B)スチレン系樹脂、(C)リン酸エステル化合物及び(D)特定の有機リン化合物、さらに必要に応じて(E)フッ素樹脂又は(F)ポリフェニレンエーテル系樹脂から構成される樹脂組成物であり、且つ、樹脂組成物中での(D)有機リン化合物と(C)リン酸エステル化合物とのリン濃度比(P_D/P_C)が2未満(実質的に0を含まず)であるポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)芳香族ポリカーボネート、(B)スチレン系樹脂、(C)下記の一般式(I)で表されるリン酸エステル化合物及び(D)下記の一般式(II)又は(III)で表される有機リン化合物から構成される樹脂組成物であり、且つ、樹脂組成物中での(D)有機リン化合物と(C)リン酸エステル化合物とのリン濃度比(P_D/P_C)が2未満(実質的に0を含まず)であるポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【化1】



〔式中、 R^4 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基を1～3個有してもよいアリアル基であり、 R^4 、 R^5 は同一でも又は異なってもよい。 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、フェニル基又は炭素数1～5のアルキル基を1～3有するアルキルフェニル基である。〕

【請求項2】 (A)芳香族ポリカーボネートがビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートである請求項1記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

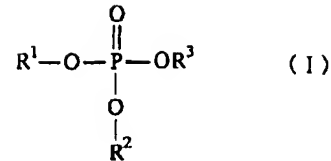
【請求項3】 さらに(E)フッ素樹脂を含有する請求項1又は2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 さらに(F)ポリフェニレンエーテル系樹脂を含有する請求項1又は2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 (A)芳香族ポリカーボネート40～95重量%と(B)スチレン系樹脂60～5重量%で構成された熱可塑性樹脂混合物 100重量部に対して、(C)リン酸エステル化合物5～50重量部、及び(D)有機リン化合物 0.5～30重量部の割合で含む請求項1又は2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 (A)芳香族ポリカーボネート40～95重量%と(B)スチレン系樹脂60～5重量%で構成された熱可塑性樹脂混合物 100重量部に対して、(C)リン酸エステル化合物5～50重量部、(D)有機リン化合物 0.5～30重量部、及び(E)フッ素樹脂0.05～5重量部の割合で含む請求項3記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 (A)芳香族ポリカーボネート40～95重量%と(B)スチレン系樹脂60～5重量%で構成された熱可塑性樹脂混合物 100重量部に対して、(C)リン酸エステル化合物5～50重量部、(D)有機リン化合物 0.5～30重量部、及び(F)ポリフェニレンエーテル系樹脂0.1～20重



〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は炭素数1～4のアルキル基を有してもよいフェニル基であり、且つ $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は同一でも又は異なってもよい。〕

【化2】

量部の割合で含む請求項4記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 (A)芳香族ポリカーボネート40～95重量%と(B)スチレン系樹脂60～5重量%で構成された熱可塑性樹脂混合物 100重量部に対して、(C)リン酸エステル化合物5～50重量部、(D)有機リン化合物 0.5～30重量部、(E)フッ素樹脂0.05～5重量部、及び(F)ポリフェニレンエーテル系樹脂0.1～20重量部の割合で含む請求項3又は4記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性及び耐衝撃性に優れ、かつ高い難燃性を有するポリカーボネート系難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂とABS樹脂などに代表されるスチレン系樹脂とのブレンド物は耐熱性及び耐衝撃性が高いため、いわゆるポリマーアロイとして、種々の成形品、例えば、自動車、電気、電子の部品などに幅広く使用されている。前記ポリマーアロイを電気・電子部品やオフィスオートメーション(OA)機器のハウジング、エンクロージャー、シャーシなどに使用する場合、難燃性が要求される。特に、近年、製品の安全性を高めるため、OA機器や家電製品の成形品には、アメリカの難燃規格であるアンダーライターズラボラトリーズ(UL)社のサブジェクト94に基づく難燃レベルであるV-0や5Vの規格認定が要求される場合が多い。

【0003】一方、材料の使用量を低減するためには、部品やハウジングの小型化や薄肉化が有用である。しかし、燃焼の際、成形品の薄肉部から樹脂の溶融滴下(ド

リップ)が生じ、他の可燃物を延焼させる危険がある。そのため、難燃性樹脂組成物には、ドリップしない高度の難燃性も要求される。

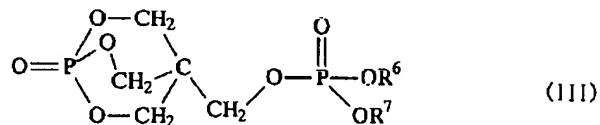
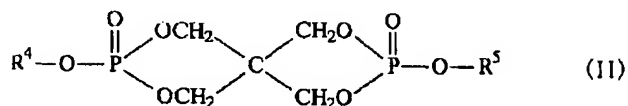
【0004】難燃性を付与するため、ポリカーボネートとスチレン系樹脂とのポリマーアロイには、通常、ハロゲン系化合物が添加されている。しかし、ハロゲン系化合物は、加工時あるいは燃焼時に腐食性又は有毒性のガスが発生するという欠点を有する。そのため、これらの欠点の少ない非ハロゲン系難燃剤の開発が望まれている。

【0005】非ハロゲン系難燃剤としては、有機リン系化合物が用いられている。代表的な有機リン化合物としてはトリフェニルホスフェートがよく知られているが、トリフェニルホスフェートは耐熱性に劣り、揮発性が高いという欠点がある。

【0006】揮発性の低い有機リン酸化合物としては、米国特許第 5,204,394号や米国特許第 5,122,556号などに記載されている縮合型リン酸エステルがある。これらは、トリフェニルホスフェートより耐熱性に優れるが、難燃性とのバランスで考えると、まだ充分ではない。また、これらの縮合型リン酸エステルは液体状の化合物も多く、樹脂化合物の熱変形温度を低下させるなど、樹脂物性を低下させる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高い耐熱性、耐衝撃性を有し、燃焼時に腐食性又は有毒性のガスの発生がなく、優れた難燃性を有するポリカーボネート系難燃性樹脂組成物を提供することにある。



【0013】〔式中、 R^4 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基を1～3個有してもよいアリール基であり、 R^4 、 R^5 は同一でも又は異なってもよい。 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、フェニル基又は炭素数1～5のアルキル基を1～3有するアルキルフェニル基である。〕

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の(A)成分である芳香族ポリカーボネートとしては、種々のジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの反応によって得られるもの、又はジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応により得られるものが挙げられ

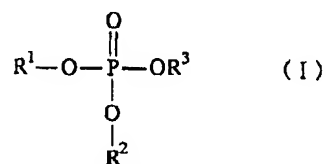
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、非ハロゲン系難燃剤として、リン酸エステル化合物と特定の有機リン化合物とを併用することにより、それぞれの単独使用では得られない優れた耐熱性、耐衝撃性を有し、しかも高い難燃性を持つ成形物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、(A)芳香族ポリカーボネート、(B)スチレン系樹脂、(C)下記の一般式(I)で表されるリン酸エステル化合物及び(D)下記の一般式(I)又は(III)で表される有機リン化合物から構成される樹脂組成物であり、且つ、樹脂組成物中での(D)有機リン化合物と(C)リン酸エステル化合物とのリン濃度比(P_D/P_C)が2未満(実質的に0を含まず)であるポリカーボネート系難燃性樹脂組成物に関する。

【0010】

【化3】



【0011】〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は炭素数1～4のアルキル基を有してもよいフェニル基であり、且つ $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は同一でも又は異なってもよい。〕

【0012】

【化4】

る。代表的なものとしては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートである。

【0015】ポリカーボネートの原料となるジヒドロキシアリール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒド

ロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどがある。これらのジヒドロキシアリール化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0016】好ましいジヒドロキシアリール化合物には、耐熱性の高い芳香族ポリカーボネートを形成するビスフェノール類、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトンなどが含まれる。特に好ましいジヒドロキシアリール化合物には、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを形成する2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが含まれる。

【0017】なお、耐熱性、機械的強度などを損なわない範囲であれば、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを製造する際、ビスフェノールAの一部を、他のジヒドロキシアリール化合物で置換してもよい。

【0018】本発明の(B)成分であるスチレン系樹脂は、スチレン又は α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン誘導体の単独重合体又は共重合体、これらの単量体とアクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体、ポリブタジエンなどのジエン系ゴム、エチレン・プロピレン系ゴム、アクリル系ゴムなどにスチレン及び／又はスチレン誘導体、又はスチレン及び／又はスチレン誘導体と他のビニルモノマーをグラフト重合させたものであり、例えば、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、MAS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、MBS樹脂などである。

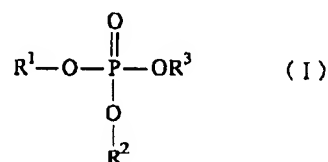
【0019】前記の(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂とを熔融混合すると、いわゆるポリマーアロイを形成し、耐熱性及び耐衝撃性の高い成形品が得られる。芳香族ポリカーボネートとスチレン系樹脂との割合は、耐熱性、耐衝撃性、熔融流動性などを損なわない範囲で選択でき、例えば(A)/(B)=40~95/60~5(重量%)、好ましくは50~95/50~5(重量%)、さらに好ましくは55~85/45~15(重量%)程度である。芳香

族ポリカーボネートの含有量が40重量%未満であると熔融流動性は高いものの成形品の耐熱性及び耐衝撃性が低下しやすく、95重量%を超えると成形過程での熔融流動性が低下しやすい。

【0020】本発明の特色は、(C)成分であるリン酸エステル化合物と(D)成分である有機リン化合物とを併用することにより、それぞれ単独の使用では得られない優れた機械的性質と高い難燃性とを併せ持つ樹脂成形物が得られる点にある。(C)リン酸エステル化合物は、下記の一般式(I)で表される。

【0021】

【化5】



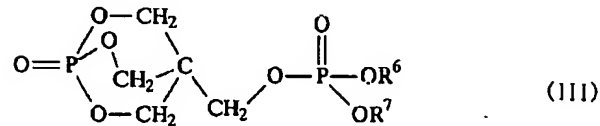
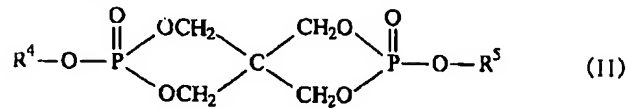
【0022】〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は炭素数1~4のアルキル基を有してもよいフェニル基であり、且つ $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は同一でも又は異なってもよい〕。

【0023】(C)成分のリン酸エステル化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(orthoフェニルフェニル)ホスフェート、トリス(p-フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、orthoフェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート及びこれらの縮合物などが挙げられる。これらのリン酸エステル化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせることもできる。

【0024】これらのリン酸エステル化合物の中で、一般式(I)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が互いに独立にフェニル基、o-クレジル基、p-クレジル基、m-クレジル基から選択される芳香族基で表されるものが好ましく用いられる。このようなリン酸エステル化合物としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。こ

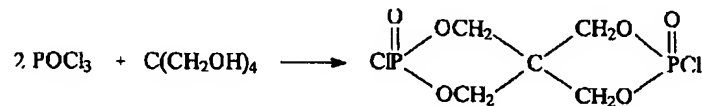
れらの中で特に好ましくは、トリフェニルホスフェート
が使用される。

【0025】本発明における (D) 有機リン化合物は下記

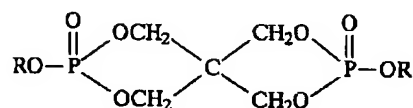
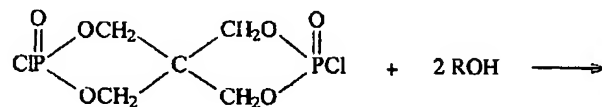


【0027】〔式中、 R^4 、 R^5 は、炭素数1～4のアルキル基を1～3個有してもよいアリール基であり、 R^6 、 R^7 は、同一でも又は異なってもよい。 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、フェニル基又は炭素数1～5のアルキル基を1～3有するアルキルフェニル基である〕。

【0028】(D) 有機リン化合物は、公知の方法により



【0030】続いて、次式のように、上記中間生成物と一価のフェノール類とを反応させることによって製造できる。



【0032】〔式中、 R は R^4 、 R^5 に対応する芳香族基である。〕

本発明においては、 R^4 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基を1～3個有してもよいアリール基であり、例えばフェニル、2-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチルフェニル、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル等である。

【0033】一般式 (III) で表される有機リン化合物において、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立にメチル、エチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ブチル、ネオペンチル、シクロヘキシル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、フェニル、2-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-エチルフェニル、4-エチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、2-n-ブチルフェニル、4-n-ブチルフェニル、2-イソブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、2-tert-

ブチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、2-ネオペンチルフェニル、4-ネオペンチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチルフェニル、4-tert-ブチル-2-メチルフェニル、2-tert-ブチル-4-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル、2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニルなどが挙げられる。これらは単独でも、2種類以上組み合わせても用いることができる。

【0026】

【化6】

製造できる。例えば、一般式 (II) の化合物は、米国特許第3,090,799号に記載の方法によれば、次式のように、ペンタエリスリトールとオキシ塩化リンとを反応させ、

【0029】

【化7】

【0031】

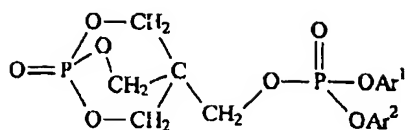
【化8】

ブチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、2-ネオペンチルフェニル、4-ネオペンチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチルフェニル、4-tert-ブチル-2-メチルフェニル、2-tert-ブチル-4-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル、2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニルなどが挙げられる。これらは単独でも、2種類以上組み合わせても用いることができる。

【0034】一般式 (III) で表される有機リン化合物の中でも好ましいものとしては、下記の一般式：

【0035】

【化9】



【0036】〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 はフェニル基又は炭素数1～5のアルキル基を1～3有するフェニル基である〕。

【0037】上記式中、 Ar^1 、 Ar^2 は共にフェニル、2-メチルフェニル、2-エチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、2-tert-ブチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4-ジtert-ブチルフェニル、2,6-ジtert-ブチルフェニル、4-tert-ブチル-2-メチルフェニル、2-tert-ブチル-4-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,4,6-トリtert-ブチルフェニル、2,4-ジtert-ブチル-6-メチルフェニル、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェニルであることが好ましく、これらの中でも共にフェニルであることがさらに好ましい。

【0038】一般式(III)で表される有機リン化合物は、例えば、ジクロロメタン等の適当な溶媒中、4-ヒドロキシメチル-1-オキソ-2,6,7-トリオキサ-1-フォスファビシクロ〔2.2.2〕オクタンと適当なクロロホスフェート誘導体の等モル量をピリジン等の塩基存在下、反応させることにより製造される。

【0039】本発明の樹脂組成物において、(C)リン酸エステル化合物の配合量は、(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂よりなる熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して、5～50重量部である。配合量が5重量部未満では、難燃効果が充分でなく、50重量部を超えると、電気特性も低下するため好ましくない。

【0040】また、(D)有機リン化合物の配合量は、(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂よりなる熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して、0.5～30重量部である。配合量が0.5重量部未満では、(C)リン酸エステル化合物との併用による難燃性向上のシナジー効果が得られず、30重量部を超えると、耐衝撃性等の機械的強度が著しく低下するため好ましくない。

【0041】本発明において、(C)リン酸エステル化合物と(D)有機リン化合物との配合比に関しては、樹脂組成物中の(D)有機リン化合物と(C)リン酸エステル化合物とのリン濃度比(P_D/P_C)が2未満(実質的に0を含まず)、好ましくは0.1～1.9、さらに好ましくは0.5～1.0である。リン濃度比(P_D/P_C)が2を超えると、(C)リン酸エステル化合物と(D)有機リン化合物の併用による難燃性向上のシナジー効果が低下する。

【0042】本発明の(E)成分であるフッ素樹脂は、火種及び融液の落下(ドリップ)を抑制するため難燃助剤として機能する。フッ素樹脂には、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニルフ

ルオライド、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素含有モノマーの単独又は共重合体や前記フッ素含有モノマーと、エチレン、プロピレン、アクリレートなどの重合性モノマーとの共重合体が含まれる。フッ素樹脂の代表例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどの単独重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体などである。これらのフッ素樹脂は1種又は2種以上混合して使用できる。これらのフッ素樹脂の中で、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。なお、フッ素樹脂は慣用の方法、例えば、米国特許第2,393,967号明細書に記載の乳化重合法などにより得ることができる。

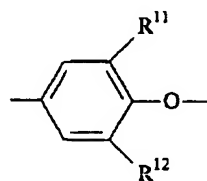
【0043】前記フッ素樹脂は、芳香族ポリカーボネート及びスチレン系樹脂との熔融混合により混和しても良いが、粒状、例えば、平均粒径10～5000 μm 、好ましくは100～1000 μm 、さらに好ましくは200～700 μm 程度の粉粒体として使用する場合が多い。

【0044】(E)フッ素樹脂の使用量は、例えば、(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂よりなる熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部、さらに好ましくは0.2～1重量部程度である。フッ素樹脂の添加量が0.05重量部未満ではドリップ防止効果が小さく、高い難燃性を成形品に付与することが困難であり、5重量部を超えると成形品の熱収縮が大きく、加熱時の寸法精度が低下するだけでなく、コスト高になる。

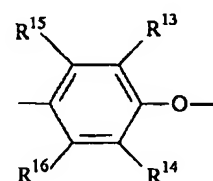
【0045】本発明で用いる(F)ポリフェニレンエーテル系樹脂は、下記の一般式(IV)又は(V)で表される繰返し単位を有する単独重合体又は共重合体である。これらのポリフェニレンエーテル系樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0046】

〔化10〕



(IV)



(V)

【0047】〔式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、tert-ブチル基など)、アリール基(フェニル基など)又は水素原子を示

す。但し、 R^{15} 、 R^{16} は同時に水素原子にはならない。

【0048】ポリフェニレンエーテル系単独重合体としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。これらの中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが好ましい。

【0049】ポリフェニレンエーテル系共重合体とは、フェニレンエーテル構造を主たる単量単位とする共重合体であり、前記単独重合体を形成する単量体(特に2,6-ジメチルフェノールなど)と他のフェノール類との共重合体(例えば、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体)が挙げられる。

【0050】(F)ポリフェニレンエーテル系樹脂の使用量は、例えば、(A)芳香族ポリカーボネートと(B)スチレン系樹脂よりなる熱可塑性樹脂混合物100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部程度である。ポリフェニレンエーテル系樹脂の使用量が0.1重量部未満では難燃性付与効果が小さく、20重量部を超えると成形品の強度が低下する。

【0051】本発明の難燃性樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの劣化防止剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、ガラス繊維、炭素繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維などの補強繊維、炭酸カルシウム、タルクなどの充填剤、顔料などの着色剤などを添加してもよい。前記添加剤の使用量は、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の種類に応じて適当に選択できる。

【0052】〔難燃性樹脂組成物の調製〕本発明の難燃性樹脂組成物は、(A)芳香族ポリカーボネート、(B)スチレン樹脂、(C)リン酸エステル化合物及び(D)有機リン化合物、さらに必要に応じて(E)フッ素樹脂をV型ブレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合した組成物であってもよいが、通常、前記予備混合物を均一に溶融混合した混合物である場合が多い。このような混合

物は、前記予備混合物を混練手段を用い、例えば、200~300℃、好ましくは220~280℃程度の温度で溶融混練し、ペレット化することにより得ることができる。混練手段としては、種々の溶融混合機、例えば、ニーダー、一軸又は二軸押出機などが使用できるが、二軸押出機などを用いて樹脂組成物を溶融して押し出し、ペレタイザーによりペレット化する場合が多い。

【0053】本発明の難燃性樹脂組成物は、家庭電化製品、OA機器などのハウジングやエンクロージャー、携帯電話機などのハウジングやケーシングなどの種々の成形品を成形する材料として有用である。このような成形品は慣用の方法、例えば、ペレット状難燃性樹脂組成物を射出成形機を用いて、例えば、220~280℃程度のシリンダー温度で射出成形することにより製造できる。

【0054】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものでない。なお、以下の実施例及び比較例の樹脂組成物の評価は下記の要領で行った。

【0055】(1) 熱変形温度

熱変形温度は厚さ1/4インチの試験片に荷重18.6kg/cm²を作用させて、ASTM D-256に準じて測定した。

【0056】(2) アイゾット衝撃強度

アイゾット衝撃強度は厚さ1/4インチの切削ノッチ付きテストピースを用い、ASTM D-256に準じて測定した。

【0057】(3) 難燃性

難燃性は厚さ1/16インチのテストピースを用い、難燃性の評価尺度として、米国UL規格のUL-94に規定されている垂直燃焼試験(94V-0)に準じて評価した。

【0058】熱可塑性樹脂混合物の製造例

ポリカーボネート樹脂として、タフロンFN2200(商品名、出光石油化学(株)製、ビスフェノールA型ポリカーボネート、粘度平均分子量22,000)(A1)を用い、スチレン系樹脂として、

① スチレン75重量%とアクリロニトリル25重量%とをリン酸カルシウム系の分散剤水溶液中で懸濁重合法により重合した重合体(B1)、

② ポリブタジエンゴムラテックス(固形分換算で40重量部)の存在下、スチレン45重量部とアクリロニトリル15重量部を乳化重合法によりグラフト重合した重合体(B2)、

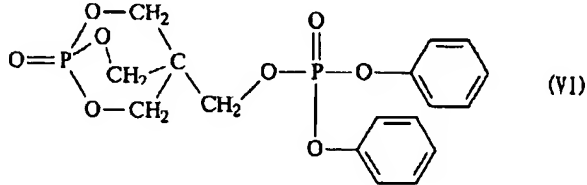
③ スチレン90重量部、ポリブタジエンゴム10重量部を溶解した混合液100重量部に対して、ジ-tert-ブチルパーオキシド(DTBPO)0.015重量部を添加して塊状重合法により重合した重合体(B3)、を用いて、それぞれA1/B1/B2=80/13/7及び70/20/10、A1/B3=80/20(重量比)の割合で混合し、樹脂混合物を調製した(それぞれの樹脂混合物をAB-1、AB-2、AB-3とした)。

【0059】実施例1~8、比較例1~5

前記熱可塑性樹脂混合物(AB-1、AB-2、AB-3)、(C)リン酸エステル化合物としてトリフェニルホスフェート(TPP)、(D)有機リン化合物としてジフェニルペンタエリスリトールジホスフェート(DPPDP)(融点197℃)、下記式(VI)で表される有機リン化合物(BPPE)(融点165℃)、

【0060】

【化11】



【0061】(E)フッ素樹脂としてポリテトラフルオロ

エチレン(ダイキン工業(株)製、商品名:ポリフロン TFE、平均粒子径約500 μ m)、(F)ポリフェニレンエーテル系樹脂として、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(PPE)(GESpeciality Chemicals, Inc., BLENDEX HPP 820)を用い、これらを表1、2に示す割合(重量部)で添加して、V型ブレンダーにて40分間予備混合した。この予備混合物を二軸混練押出機を用いて溶融押出してペレット化した。得られたペレットを80℃のオーブンで4時間以上乾燥した後、射出成形機(シリンダー温度250℃、金型温度60℃)で一般物性用試験片を作成し、定法に従い物性を測定した。その結果を表1、2に示した。

【0062】

【表1】

| | 実 施 例 | | | | | | | |
|-----------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| PC/ABS(AB-1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | |
| PC/ABS(AB-2) | | | | | | 100 | | |
| PC/HIPS(AB-3) | | | | | | | 100 | 100 |
| TPP(C) | 6.3 | 6.3 | 4.7 | 3.5 | 3.5 | 6.3 | 5.3 | 3.7 |
| DPPDP(D) | 2 | 2 | 3 | 3.8 | | 4 | 3.3 | 3.9 |
| BPPE(D) | | | | | 3.8 | | | |
| フッ素樹脂(E) | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| PPE(F) | | | | | | | | 3 |
| リン濃度比(P_0/P_C) | 0.5 | 0.5 | 1 | 1.1 | 1.7 | 1 | 1 | 1.7 |
| 熱変形温度(℃) | 90 | 90 | 93 | 95 | 94 | 87 | 84 | 86 |
| アイゾット衝撃強度(kg \cdot cm/cm) | 17 | 17 | 15 | 13 | 15 | 10 | 10 | 8 |
| 難燃性(UL94) | V-2 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |

【0063】

【表2】

| | 比 較 例 | | | | |
|-----------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| PC/ABS(AB-1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PC/ABS(AB-2) | | | | | |
| PC/HIPS(AB-3) | | | | | 100 |
| TPP(C) | 10 | | | 2 | 10 |
| DPPDP(D) | | 15 | | 4.7 | |
| BPPE(D) | | | 15 | | |
| フッ素樹脂(E) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| PPE(F) | | | | | |
| リン濃度比(P_0/P_C) | | | | 3.6 | |
| 熱変形温度(℃) | 85 | 104 | 106 | 98 | 79 |
| アイゾット衝撃強度(kg \cdot cm/cm) | 10 | 2 | 3 | 8 | 7 |
| 難燃性(UL94) | B | B | B | B | B |

【0064】

【発明の効果】特定のリン化合物を組み合わせることによって、加工時あるいは燃焼時に腐食性又は有毒性のガスの発生がなく、優れた難燃性を有し、耐熱性、耐衝撃性などの物理的特性の低下が小さく、ハロゲン含有しないポリカーボネート系樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 08 L 25:04

27:12

71:12)